

(19) 日本国特許庁 (J.P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-10802

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 57/055		A 9356-4H		
B01J 23/28		X 8017-4G		
23/88		X 8017-4G		
35/02		P 8017-4G		
// C07B 61/00	300			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全4頁)

(21) 出願番号	特願平5-156851	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月28日	(72) 発明者	永井 功一 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	長岡 義彦 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、触媒層の過剰な蓄熱を防止し、アクリル酸の収率および生産性の向上と触媒寿命の延長を図る手段を提供することを目的とする。

【構成】 少なくともモリブデン及びバナジウムを含有する触媒活性物質を不活性な担体に担持した触媒を充填した固定床多管式反応器を用いて、アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、反応管の原料ガス入口側から出口側に向けて触媒活性物質の担持率がより大きい触媒を順次充填して反応することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともモリブデン及びバナジウムを含有する触媒活性物質を不活性な担体に担持した触媒を充填した固定床多管式反応器を用いて、アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、反応管の原料ガス入口側から出口側に向けて触媒活性物質の担持率がより大きい触媒を順次充填して反応することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項 2】 少なくともモリブデン及びバナジウムを含有する触媒活性物質の組成が、一般式  $Moa Vb Cuc Ad Be Cf Ox$  (式中、Mo はモリブデン、V はバナジウム、Cu は銅、A はタングステン及び／又はニオブ、B はコバルト、鉄、ニッケル、マンガン、ビスマス、クロム、アンチモン、マグネシウム、ヒ素、スズ、ストロンチウム及びカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、C はケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、O は酸素を表し、a、b、c、d、e、f 及び x はそれぞれ Mo、V、Cu、A、B、C 及び O の原子数を表し、 $a=12$  としたとき、 $b=1\sim6$ 、 $c=0\sim5$ 、 $d=0\sim6$ 、 $e=0\sim5$ 、 $f=0\sim10$  及び x は各元素の酸化状態により定まる値をとる。) である請求項 1 記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 3】 触媒活性物質の担持率が入口側触媒で 10～30%、出口側触媒で 20～40% である請求項 1 記載のアクリル酸の製造方法。

【請求項 4】 反応管の入口側から 1/3～2/3 に触媒活性物質の担持率が 10～30% の触媒を、出口側から 1/3～2/3 に担持率が 20～40% の触媒を充填して行う請求項 1 記載のアクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル酸の製造方法に関する。詳しくはアクロレインと分子状酸素で気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する触媒として、モリブデンとバナジウムを必須成分として含む複合酸化物系触媒が多数提案されている。

【0003】 例えば、特公昭 41-1775 号には、Mo-V を担体に担持する触媒を、また、特公昭 49-11371 号には、Mo-V-Cu-Cr/W 系で、担体物性として、表面積  $2\text{ m}^2/\text{g}$  以下、気孔率 30～65%、細孔  $50\sim1500\text{ }\mu\text{m}$  が 90% 以上の担体を使用する触媒が、さらに特公昭 59-8178 号には Mo-V-W-Cu/Fe/Mn/Cr-(Sn) からなる触媒活性物質を特定の方法で担体に被覆した触媒などが報告されている。このようにアクロレインを気相接触酸化

してアクリル酸を合成する触媒としては Mo-V を主成分とする活性物質を不活性な担体に担持したいわゆるコーティング触媒がよく使われており、反応収率も 95% を超える高性能なものになっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この触媒を用いて工業的にアクリル酸を生産する際、触媒単位体積あたりのアクリル酸の生産性および触媒寿命をさらに向上させたい。アクリル酸の生産性を高めるために原料アクロレイン流量を増大させると反応熱が大きくなり触媒層での蓄熱による温度ピークが高くなり、過剰酸化による収率低下と熱負荷による触媒の劣化を加速するだけでなく、暴走反応を引き起こす可能性もある。

【0005】 またこの反応では、反応生成ガスは通常、水で急冷しアクリル酸水溶液とした後抽出、蒸留などの工程を経てアクリル酸を分離、精製するが、反応ガス中の未反応アクロレインが多いと、廃水処理や製品品質上の複雑な対策が必要となり、アクロレインの反応率を出るだけ高くすることが望ましい。そのためアクロレイン反応率は通常 99% 以上、好ましくは 99.5% 以上としたいが、これは簡単なことではない。

【0006】 温度ピークを低く抑えるためには反応管の径を小さくして除熱を良くする方法が一般的であるが、工業的には限度があり同一の触媒容量を得るためには反応器が大きくなり経済的ではない。

【0007】 温度ピークを低く抑えるもう一つの方法は、原料ガス入口側から出口側に向かって触媒の活性を段階的に増大させる方法であり、特公昭 53-30688 号には入口側の触媒層を不活性物質で希釈する例が示されている。また特公昭 63-38331 号にはプロピレンを気相接触酸化してアクロレインを合成する際に用いられるモリブデン-ビスマス-鉄系の複合酸化物触媒においてアルカリ金属およびタリウムの種類または量を変えることにより活性を制御し、原料ガス入口側から出口側に向かって活性のより高い触媒を配置する方法が示されている。

【0008】 アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法に関しては、原料ガス入口側から出口側に向かって触媒の活性が高くなるように配置する方法としては、触媒層を不活性物質で希釈する方法しか知られていない。

【0009】 本発明の目的は、アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、従来より簡単な方法で触媒層の過剰な蓄熱を防止しアクリル酸の収率および生産性の向上と触媒寿命の延長を図る手段を提供することにある。

## 【0010】

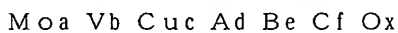
【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる課題を解決するための手段について鋭意検討した結果、担持率の異なる触媒層を用意し、原料ガス入口側から出口側

に向かってより高い担持率の触媒を充填して反応することにより、目的を達成できることを見だし、本発明に至った。

【 0 0 1 1 】即ち本発明は、少なくともモリブデン及びバナジウムを含有する触媒活性物質を不活性な担体に担持した触媒を充填した固定床多管式反応器を用いて、アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造する方法において、反応管の原料ガス入口側から出口側に向けて触媒活性物質の担持率がより大きい触媒を順次充填して反応することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

【 0 0 1 2 】本発明で使用する触媒は少なくともモリブデン及びバナジウムを含有する触媒活性物質を不活性な多孔質担体に担持した触媒である。この触媒活性物質は、モリブデン及びバナジウムを含む複合酸化物であるが、これ以外に他の成分を含むものであってもよい。この場合、他の成分としては、例えば銅、コバルト、鉄、ビスマス、ニッケル、クロム、マンガン、マグネシウム、タングステン、アンチモン、ニオブ等がある。また触媒活性成分としてシリカ、アルミナ、チタニヤなどの成分を含んでいてもよい。

【 0 0 1 3 】本発明の触媒活性物質の組成を一般式で表すと例えば次のとおりである。



(式中、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Cuは銅、Aはタングステン及び／又はニオブ、Bはコバルト、鉄、ニッケル、マンガン、ビスマス、クロム、アンチモン、マグネシウム、ヒ素、スズ、ストロンチウム及びカルシウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、Cはケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f及びxはそれぞれMo、V、Cu、A、B、C及びOの原子数を表し、a=12としたとき、b=1~6、c=0~5、d=0~6、e=0~5、f=0~10及びxは各元素の酸化状態により定まる値をとる。)

【 0 0 1 4 】触媒活性成分の原料については、特に規定するものではないが一般に使用されるアンモニウム塩、硝酸塩、硫酸塩等が用いられる。

【 0 0 1 5 】本発明に用いられる担体は、本反応に不活性なものであればよいが、一般に熔融アルミナ、炭化珪素、シリカ-アルミナ、磁製質などからなる外径2~10mm程度の球状、円柱状、円筒状などの成形体が用いられる。この成形体は10μm以上のマクロポーアをもつ気孔率の大きなものが好ましい。

【 0 0 1 6 】触媒の調製法としては特に限定されないが、活性成分の化合物溶液を混合して得られるスラリーを担体を含浸させて転動しながら蒸発乾固する方法、活性成分の化合物溶液の混合物のみあらかじめ蒸発乾固し、そのままあるいはさらに焼成した活性物質の前駆体

を、前記担体に被覆する方法などがある。粉体を被覆する方法としてはこれを水に懸濁させ担体に含浸する、或いは皿型造粒機、マルメライザーなどを用い吸水させた担体に粉体を付着させる方法などがある。

【 0 0 1 7 】通常、触媒活性成分は成形前または成形後に300~430℃で焼成されるが、この焼成方法としていわゆる蒸し焼きを採用することで触媒性能がさらによくなる。

【 0 0 1 8 】本発明の特徴は、触媒活性物質の担持率を変えた触媒を用意し、原料ガス入口側においては低担持率の触媒を充填し、順次出口側に向かってより担持率の大きい触媒を充填することにある。担持率(触媒当たりの活性物質の重量割合)は10~50%の範囲で選ぶことができる。担持率を変える方法は担持成形工程において単に触媒活性物質と担体の比率を変えるだけでよい。

【 0 0 1 9 】本発明に用いられる触媒の活性は、触媒活性物質の量によるので、触媒の活性は担持率とほぼ比例関係にある。したがって出口側に向かってより高担持率の触媒を充填することによって、入口側では活性が低く出口側に向かって活性の高い触媒が分布することになる。本発明に用いられる担持触媒は、活性物質のみからなるタブレット状または円筒状の成形触媒に比べて目的生成物の反応選択性が高く、しかも担持率が低いほどこの選択性は高くなる。

【 0 0 2 0 】アクロレインは触媒層の前半の部分で大部分反応するので、本発明のように入口側に担持率を低くして選択性を高めた担持触媒を配置することにより、温度ピークを低く抑える効果と相俟って全体のアクリル酸収率は従来の方法より向上する。

【 0 0 2 1 】触媒活性物質の担持率を変えた触媒は種類を多くして順次充填するのが理想的ではあるが、その効果は実用的には2~3種類で十分である。例えば、反応管の入口側から約1/3~2/3に担持率が約10~30%の触媒を、出口側から約1/3~2/3に担持率が約20~40%の触媒を充填して行われる。

【 0 0 2 2 】本発明における原料のアクロレインとして、モリブデン-ビスマス系複合酸化物触媒を用いて分子状酸素によりプロピレンを接触酸化して得られるアクロレインをそのまま用いることが出来る。原料ガス中のアクロレイン濃度は3~8%の範囲が選ばれるが、本発明によれば5%以上の高濃度でも反応の暴走などの問題なく運転が可能である。分子状酸素の供給源としては一般に空気が有利に用いられるが、いわゆる排ガス循環方式を採用する場合は純酸素または酸素富化空気を用いることもできる。酸素濃度は爆発範囲も考慮してアクロレインの0.5~1.5倍の範囲から選ばれる。また原料ガス中にはプロピレン酸化反応の生成水も含めて5%以上の水が存在することが望ましい。本反応の空間速度は500~3000h<sup>-1</sup>(標準状態換算)の範囲で選ばれるが本発明によれば特に1200h<sup>-1</sup>以上の高負荷条件

でも問題なく反応できる。反応圧力は常圧～数気圧、反応温度は220～320℃程度で行われる。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明によって、従来の不活性物質で触媒を希釈する方法に比べ容易に触媒層の蓄熱を防止することができ、暴走反応の心配なくアクリル酸の高い生産性を得ることができるだけでなく、従来の方法に比べより高いアクロレインの反応率とアクリル酸の収率が得られる。

#### 【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。アクロレイン反応率(%)、アクリル酸収率(%)は、次の如く定義する。なお、原料ガス中のアクリル酸は反応しないと仮定する。またアクロレインをAcr、アクリル酸をAAと略記する。

Acr 反応率(%) = (反応したAcrモル数/供給Acrモル数) × 100

AA 収率(%) = (生成AA酸モル数/供給Acrモル数) × 100

#### 【0025】実施例1

水160リットルに硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 80.8kgおよび硫酸コバルト( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 30.4kgを溶解する。別に熱水650リットルにメタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 37.9kg、モノエタノールアミン( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 8.8kgおよびモリブデン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 228.4kgを溶解する。両者を混合し、さらに20%シリカゾル( $\text{SiO}_2$ ) 32.4kgを添加し、攪拌しながら濃縮する。

【0026】混合濃縮液をスラリー状で取り出し、空気流通下200℃で14時間乾燥し、引き続いて250℃で3時間熱処理を行った。この固体を粉碎した粉体を、皿型造粒機を用いて、水を含ませた多孔質の $\alpha$ -アルミナ製担体(平均粒径5mm $\phi$ )に付着させながら被覆造粒した。この時、粉体と担体の比率を変え担持率を変えたものを3種類作った。各成形品を乾燥した後、容器(500mm×350mm×120mmの蓋付き直方体に3mm $\phi$ の穴を明けたもの)一個あたりに約13kgの割合で充填した。焼成炉に入れ、380℃に昇温し3時間保持し焼成した。容器から取り出した後、開放型の容器に移し、空気流通下300℃で6時間焼成して触媒を得た。

【0027】この触媒の活性物質の酸素を除く組成は、 $\text{Mo}_{1.2}\text{V}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$ 、である。担持率23%のものを触媒A、27%のものを触媒B、31%のものを触媒Cとする。

【0028】内径30mmのステンレス製反応管の原料ガス入り口側に触媒Aを1000ml出口側に触媒Cを1000ml充填し、プロピレンをモリブデン-ピスマス系の複合酸化物系触媒存在下に気相接触酸化して得られたアクロレイン含有ガスと追加空気の混合ガスを原料とし、空間速度=1800h<sup>-1</sup>(標準状態換算)で反応を行った。原料ガス中のアクロレインは5.8容量%、酸素6.5容量%、水蒸気28容量%であった。残りは窒素と未反応プロピレン、アクリル酸その他の前段反応副生物であった。

【0029】反応温度の暴走などの問題なく反応をスタートでき、3日後の反応管加熱用熱媒の温度は262℃、触媒層の温度ピークは触媒Aの部分にあり、310℃であった。この時の反応成績はAcr反応率99.8%、AA収率96.1%であった。このまま反応を続け、250日後には熱媒温度265℃、ピーク温度306℃であり、反応成績はAcr反応率99.9%、AA収率96.2%であった。

#### 【0030】比較例1

20 内径30mmのステンレス製反応管に触媒Cのみを2000ml充填し、実施例1と同じ条件で反応を開始しようとしたところ、熱媒温度256℃で触媒層のピーク温度が360℃程度となった。この時Acr反応率98.4%、AA収率93.5%であった。熱媒温度をさらに上昇させ反応率を上げようとしたが、ピーク温度が380℃を越え、さらに上昇傾向にあったので反応を停止した。

#### 【0031】比較例2

内径30mmのステンレス製反応管に触媒Bのみを2000ml充填し、実施例1と同じ条件で反応を行った。反応の開始時に熱媒温度が上昇、アクロレイン流量をゆっくり増やしていくことにより5日目に定常状態に達し、熱媒温度265℃で触媒層のピーク温度が348℃であり、Acr反応率99.2%、AA収率94.6%であった。このまま反応を続け、250日後には熱媒温度270℃、ピーク温度326℃であり、反応成績はAcr反応率99.1%、AA収率94.5%であった。

#### 【0032】比較例3

40 内径30mmのステンレス製反応管のガス入口側に触媒C600mlと担体400mlを混合したものを、出口側には触媒Cのみ1000mlを充填し、実施例1と同様の条件で反応を行った。問題なく反応をスタートでき、3日後の熱媒温度268℃で触媒層のピーク温度が310℃であり、Acr反応率99.8%、AA収率94.8%であった。このまま反応を続け、250日後には熱媒温度275℃、ピーク温度308℃であり、反応成績はAcr反応率99.5%、AA収率94.6%であった。